

تعيين pKa لبعض الاحماض ثنائية الايمين والمشتقة من بنزل

عادل سعيد عزوز محمود شاكر سعيد خليل ابراهيم النعيمي

قسم الكيمياء-كلية التربية-جامعة الموصل

تاريخ الاستلام تاريخ القبول

2005/5/22 2005/8/16

ABSTRACT

The study is concerned with the preparation of four acids having diimines in a forms of Schiff bases as well as oxime in the same molecule. The acids prepared are identified by using UV, IR, NMR and melting points.

The main object of the study is the determination of pKa of organic diimine acids under investigation, using a potentiometric method. It is confirmed in this study, that the potentiometric method is simple, fast, with an accuracy of ± 0.001 pKa unit and can be applied to more than one titrable proton in the molecule.

The study shows that acidities of oxime benzilnylidenes having phenolic groups in o,m and p-positions is depend on donor-acceptor properties of oxime group. Also the acidity of oxime benzilnylidene-2-amino aniline is greater than the aliphatic amine.

الخلاصة

تشتمل الدراسة على تحضير اربع احماض ثنائية الايمين بهيئتي قاعدة شيف واوكزيم معا. شخست المركبات المحضرة باطياف UV و IR و NMR ودرجات الانصهار. الهدف الرئيسي من الدراسة هو تعيين pKa للاحماض العضوية ثنائية الايمين والتي اشتملتها الدراسة وذلك باستعمال طريقة التسحيح المجهادي. لقد ثبت من خلال الدراسات المختلفة ان الطريقة المجهادية هي بسيطة، سريعة وذات دقة تبلغ ± 0.001 وحدة pKa ، هذا بالامكان تطبيقها على مركب حاوي اكثر من بروتون في الجزيئة. توصلت الدراسة الى اعتماد حامضية اوكزيمات بنزلنايليدين الحاوية على مجاميع فينولية في مواقع اورثو وميتا وبارا على ظاهرتي الدفع والسحب الالكتروني للمجموعة الفينولية. كذلك فان حامضية اوكزيم بنزلنايليدين 2-امينو انيلين تفوق الامينات الالفاتية.

المقدمة

خلال العقود الاخيرة قام عدد من الباحثين (1-4) بتحضير اعداد كبيرة من اليمينات (C=N) الليفاتية، الاروماتية وخليط من الاخيرتين وذلك بسبب تطبيقاتها (5 و6) في المجالات المتعددة.

بالسنوات الاخيرة اهتم الباحثون (1، 4، 7، 8) بالدراسات الطيفية للايمينات مع دراسة اخرى لها سواء كانت حركية (6، 9) او ثرموديناميكية (9) مع دراسات تكثلية (10) مختلفة.

في العام 1974 لخص Cookson (11) اهم طريقتين تستعملان في حساب التآين للمركبات الحامضية والقاعدية وهما المجهادية والطيفية. وبالنظر لسرعة ودقة الطريقة المجهادية، لذلك قام عزوز ومجموعته البحثية (12-16) بعدة دراسات شملت تعيين pKa للبنزالدوكزيمات المعوضة (12-15) وغيرها (16). ان اهم ما توصلت اليه هذه الدراسات هي اعتماد pKa للحوامض الاوكزيمية وغيرها على الهيئة التركيبية للمركب، درجة حرارة القياس، الاواصر الهيدروجينية ونسب مكونات خليط المذيب الكحولي-المائي المستعمل اثناء القياس.

ان قلة عدد النشريات في مجال pKa للاحماض المختلفة شجعنا على القيام بهذه الدراسة وعلى خليط اليمينات بهيئتي قواعد شيف واوكزيمات ولهذا فان الهدف من البحث دراسة العوامل المؤثرة على pKa للاحماض الاوكزيمية-الفينولية قيد الدراسة.

الجزء العملي

1. المواد الكيماوية: استخدمت المواد الكيماوية والمذيبات المجهزة من شركة (Fluka) و (BDH) وتم معايرة هيدروكسيد الصوديوم المحضر في وسط مائي والمستخدم في التسحيح عن طريق تسحيحه مع (0.1 M) من بوتاسيوم هيدروجين فثاليت واستخدم الفينوفثالين كدليل.

2. طريقة تحضير اوكزيمات لقواعد شيف المشتقة من مركب بنزل:
بعد تحضير (3، 4) قواعد شيف المشتقة من مركب بنزل حولت مجموعة الكاربونيل الثانية فيه الى مجموعة اوكزيمية بطريقة معروفة في الادبيات (12-15).

3. الاجهزة المستخدمة:

أ. جهاز قياس اطياف الاشعة تحت الحمراء من نوع:

Py Unicam 1100 Infrared Spectrophotometer

بشكل اقراص بروميد البوتاسيوم.

ب. جهاز قياس اطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون من نوع:

Hitachi Perkin-Elmer-NMR R-24B High Resolution with 60 MHz

باستخدام مذيب CDC13 .

ج. جهاز قياس الاطياف الالكترونية من نوع:

Py-Unicam SP 8000 Spectrophotometer

د. قياس درجة انصهار المركبات اجريت باستخدام جهاز:

Electrothermal m.p. Apparatus

هـ. جهاز قياس الدالة الحامضية:

استعمل في القياس جهاز الكتروني من نوع (Digital Philips-pH-Model (PW-9421

مع قطب زجاج حاو على اقطاب مزدوجة.

و. المنظم الحراري:

استخدم منظم حراري من نوع Julabo Paratherm PT 40 PS لغرض السيطرة على

درجة الحرارة خلال عملية القياس واجريت القياسات بين درجة حرارة 293-313 مطلقة.

4. تعيين قيم pKa :

لاجل حساب قيم (pKa)(12-15) للمركبات تم الرجوع الى منحنيات التسحيح

المجهادي لكل من المحلول الصوري (HClO₄ + NaClO₄) ومحلول النموذج (NaClO₄)

+ HClO₄ + حامض) عن طريق رسم الدالة الحامضية مقابل هيدروكسيد الصوديوم

واستخدم برنامج (Cubic splin) للحصول على افضل منحنى تسحيح. يتم بعد ذلك حساب

معدل عدد البروتونات المرتبطة بالمركب والتي يرمز لها بـ (nA) وباستعمال معادلة تسمى

(Irving-Rossoti)(17 ، 18) والتي يمكن كتابتها بالشكل الاتي:

$$nA = Y - \frac{(v'' - v')(N^{\circ} + E^{\circ})}{(v^{\circ} + \bar{v})TCL^{\circ}}$$

حيث Y = عدد بروتونات الحامض

v' = حجم القاعدة المكافئة للمحلول الصوري

v'' = حجم القاعدة المكافئة للمحلول الصوري والحامض المجهول

v^o = حجم الحامض المجهول

N° = مولاري تركيز حامض $HClO_4$

E° = مولاري تركيز القاعدة المستعملة في التسحيح

TCL° = مولاري تركيز الحامض المجهول

وبعد حساب nA عند دالات حامضية مختلفة، ترسم علاقة بيانية بين $\bar{n}A$ مقابل قيم الدالات الحامضية حيث تم الحصول على منحنى من خلاله تحسب منه قيم pKa (19) وبالطريقة نصف التكاملية.

كما درس تأثير درجة الحرارة على قيم pKa من خلال رسم العلاقة بين pKa و $1/T$ وانجزت هذه الرسوم باستخدام برنامج Statgraph. لقد تم معايرة جهاز قياس الدالة الحامضية باستعمال محلولين ذو دوال حامضية $pH4$ و $pH9$.

pK_1 تعود للمجموعة الاوكزيمية

pK_2 تعود للمجموعة الفينولية

pK_3 تعود لايون النتريليوم (ناتج من اتحاد H^+ من $HClO_4$ مع ذرة نايتروجين في المركب)

pK_4 تعود لمجموعة NH

الجدول (1): يوضح رموز واسماء الصيغ التركيبية للمركبات المحضرة

No.	اسم الحامض	رمزه	الصيغة التركيبية
1	Benzilnylidene-2-hydroxy aniline oxime	B_2HAO	
2	Benzilnylidene-3-hydroxy aniline oxime	B_3HAO	
3	Benzilnylidene-4-hydroxy aniline oxime	B_4HAO	
4	Benzilnylidene-2-amino aniline oxime	B_2AAO	

الجدول (2): درجات الانصهار وبعض الخصائص الطيفية للمركبات المحضرة

رمز المركب	درجة الانصهار °C	بعض الذروات المهمة في طيف الأشعة تحت الحمراء ν cm ⁻¹					ذروات طيف NMR δ ppm مذيب CDCl ₃		ذروات طيف الأشعة فوق البنفسجية (مذيب الايثانول)	
		ν C=O str.	ν C=N str.	ν C=C str.	ν OH str.	الأصرة الهيدروجينية البنية	Ar-H multiple	OH	λ_{max} nm	ϵ_{max} l.mole ⁻¹ .cm ⁻¹
B ₂ HAO	140-143	-	1640vs	1600s	3200-3390	3030	7.1-8	8.65	292 302	10200 3010
B ₃ HAO	147-148	-	1665vs	1600s	3200-3500	3035	7.15-8.1	8.30	230 250 267	2600 6000 9400
B ₄ HAO	141-143	-	1640vs	1600s	3200-3580	3030 w	7-8	8.70	249 343	6100 3800
B ₂ AAO	130-132	-	1640m	1600s	3230-3400	3040 w	7.1-8.2	9	268 288 349	4400 4600 9600

النتائج والمناقشة

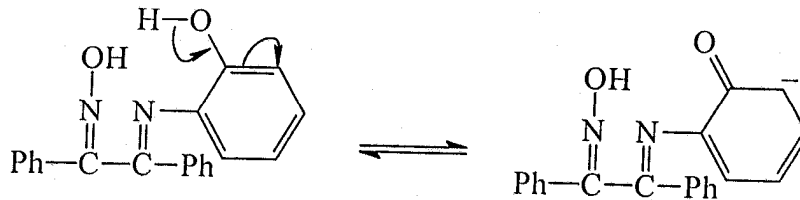
ثوابت تاين اوكزيمات قواعد شيف:

من المعروف ان مركب بنزل يحوي مجموعتي كاربونيل وقد حولتا الى مجموعتي ازوميثان احدهما تعود الى تكون قاعدة شيف (C=N-R) والآخرى اوكزيمية (C=N-OH). وفيما ياتي دراسة لمجموعة من هذه الاوكزيمات حيث تكون قاعدة شيف مشتقة من مركبات الامينوفينول أي انها حاوية على مجموعة (OH) في الحلقة الانيلينية في المواقع (اورثو، ميتا وبارا).

1. اوكزيم بنزلنايليدين-2-هيدروكسي انيلين: (B₂HAO)

من خلال منحنيات التسحيح لكل من محلول النموذج والمحلول الصوري تم الحصول على قيمتين لـ pKa وهما pK₁ تعود لتأين المجموعة الاوكزيمية و pK₂ تعود لتأين المجموعة الفينولية، الشكل (1) يوضح منحنى نموذجي لتسحيح من محلول النموذج والمحلول الصوري. ويمثل الشكل (1) العلاقة بين n_A و pH لايجاد قيمة pKa عند درجة حرارة 298 مطلقة. الجدول (3) يبين تغير قيم pK₁ و pK₂ مع درجات الحرارة في مدى يقرب من (293-313) مطلقة ونلاحظ ان pK₂ تزداد بدرجة الحرارة 293 و 303 مطلقة ثم تنخفض تدريجيا بدرجة الحرارة الاخرى وقد كانت اقل قيمة لـ pK₁ عند 293 مطلقة والتي تكون فيها حامضية المركب اعلى ما يمكن ضمن المدى الحراري المدروس وهذا يتفق مع الادبيات^(12,20). ويتبين من جدول النتائج حصول برتنة جزئية للمركب في كافة درجات الحرارة ولكننا لا نستطيع ايجاد pK₃ لايون النتريليوم بسبب عدم الحصول على قيمة لـ n_A مقدارها (2.5). اما سبب عدم الحصول على pK₂ عند درجة حرارة 293 مطلقة فتعزى الى الاحتمالات الآتية:

الاحتمال الاول: حصول ظاهرة التوتومرية للفينول وتحوله الى شكل الكيتو بعد اضافة القاعدة اثناء التسحيح وفي هذه الحالة سوف تفقد بروتون الفينول وكما موضح في ادناه:



الجدول (3): قيم pK_1 و pK_2 لمركب (B_2HAO) بدرجات حرارية مختلفة

الملاحظات	pK_2	pK_1	درجة الحرارة (مطلقة)
----	----	10.9636	293
برتنة جزئية	9.600	11.8799	298
=	10.0600	11.8050	303
=	10.000	11.7454	308
=	9.9333	11.2444	313

الجدول (4): قيم pK_1 و pK_2 لمركب (B_3HAO) بدرجات حرارية مختلفة

الملاحظات	pK_2	pK_1	درجة الحرارة (مطلقة)
برتنة جزئية	----	10.4620	293
=	----	10.4990	298
=	10.2000	10.8605	303
=	10.0999	11.0700	308
=	----	11.2772	313

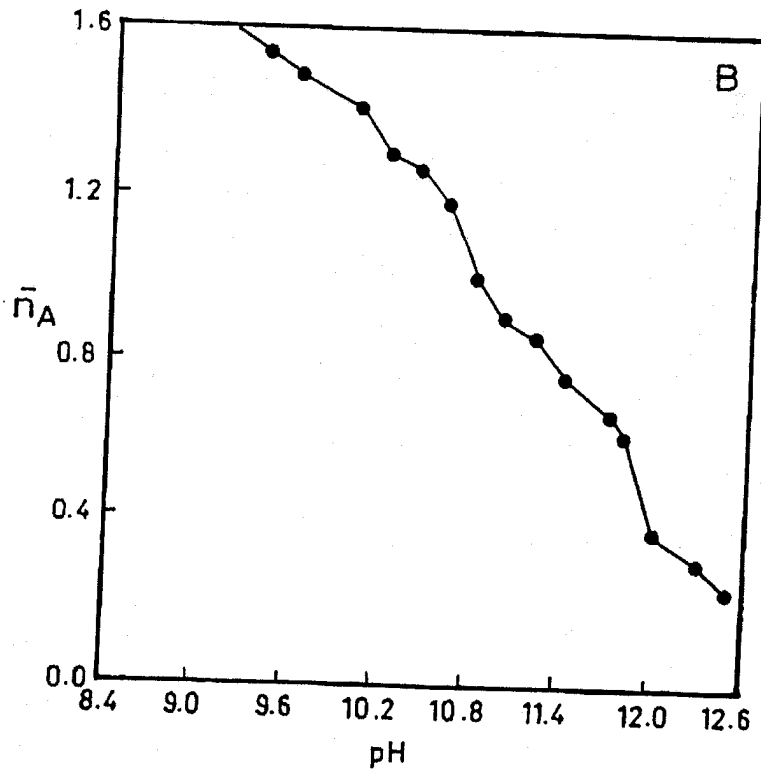
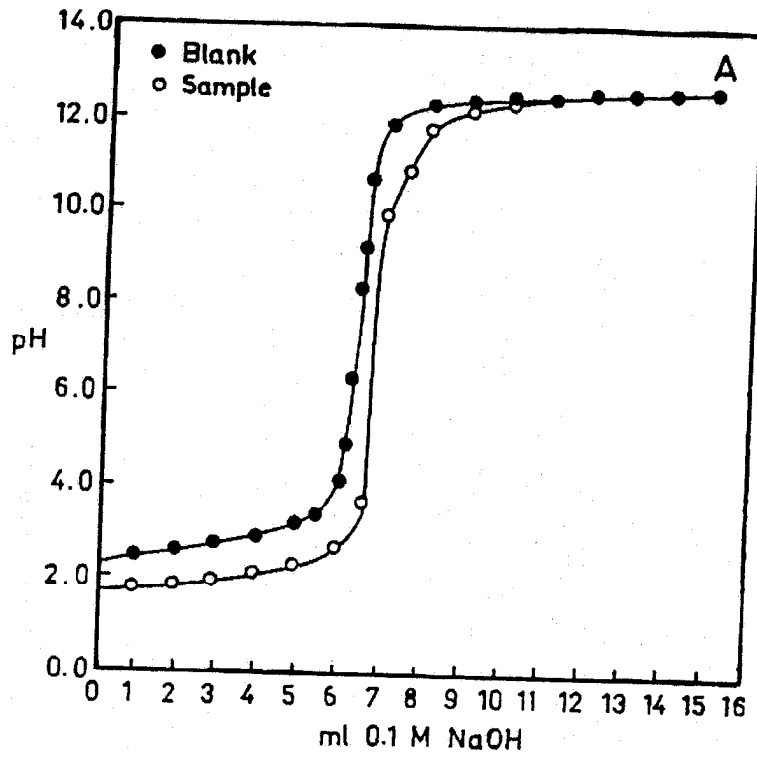
الجدول (5): قيم pK_1 لمركب (B_4HAO) بدرجات حرارية مختلفة

الملاحظات	pK_1	درجة الحرارة (مطلقة)
برتنة جزئية	10.4000	293
=	10.4500	298
=	10.5625	303
=	11.2030	308
=	11.9318	313

ان ظاهرة التوتومية في معوضات اورثو، ميتا وبارا مثبتة عمليا في الاديبيات (20) على مشتقات الامينوفينول كافة.

الاحتمال الثاني: اذا كان الفرق بين قيم pK_1 و pK_2 أي ΔpKa هي اقل (20) من 2.7 فربما يحصل تداخل بين pK_1 و pK_2 وبذلك تكون pKa المستخرجة هي معدل pK_1 و pK_2 .

الاحتمال الثالث: هو ان الاصرة الهيدروجينية البينية فعالة في كثير من الحالات فتقلل الفرق بين pK_1 و pK_2 وبذلك يحصل تداخل في هذه الحالة وكما موضح في الاحتمال السابق.



الشكل (1): A. منحنى التسحيح المجهادي لمركب (B_2HAO) والمحلول السوري
 B. رسم قيم \bar{n}_A ضد الدالات الحامضية العائدة لها لمركب (B_2HAO) (عند 298 مطلقة)

2. اوكزيم بنزلنايليدين-3-هيدروكسي انيلين: (B₃HAO)

يشبه هذا المركب بلا شك المركب السابق باستثناء ان مجموعة (OH) تقع في الموقع (ميثا) وايضا هنا نتوقع الحصول على قيمتي pKa وعند الرجوع الى الجدول (4) نلاحظ حصول برتنة جزئية للمركب في درجات الحرارة كافة وهذا يعني عدم امكانية الحصول على pK₃ لايون النتريليوم المتولد من اتحاد (H⁺) العائد لـ (HClO₄) مع الجزيئة ويعزى سبب ذلك الى ان قيم nA المستحصلة هي اقل من (2.5) كما اننا لم نحصل على قيمة pK₂ عند الدرجات الحرارية (293)، (298) و (313) مطلقة وقد يكون السبب في ذلك احتمالية حصول عملية توتوماريزم وكما اسلفنا في المركب السابق وظهور قيمتين لـ pK₂ الفينولية عند (303) و (308) مطلقة وهي (10.2000) و (10.0999) على الترتيب وهذه القيم متفقة مع الادبيات(20). ويعزى الفرق بين هاتين القيمتين أو بمعنى اخر نقصان قيمة pK₂ الى الفرق بدرجات الحرارة والذي يؤثر على الاصرة الهيدروجينية البينية حيث تضعف الاواصر الهيدروجينية بزيادة درجة الحرارة وهذا ينسجم مع ما وجدته العزاوي(12).

اما قيمة pK₁ الاوكزيمية فكانت واضحة جدا اذ لوحظ وجود علاقة طردية بين قيم pK₁ مع درجة الحرارة أي ان زيادة درجة الحرارة يصاحبه نقصان في الحامضية وهذا يؤكد ما سبق ذكره بخصوص الاصرة الهيدروجينية البينية التي تعمل على زيادة او نقصان حامضية المركبات(12).

3. اوكزيم بنزلنايليدين-4-هيدروكسي انيلين: (B₄HAO)

هذا المركب هو امتداد للمركبات السابقة والجدول (5) يبين وجود قيم pK₁ وعند درجات حرارية مختلفة تشير الى تأين بروتون واحد فقط وعند قيمة nA مقدارها 1.5 ويمكن ايعاز ذلك الى ما يأتي:

1. تعادل القاعدة مع بروتون واحد وهذه الحالة غير ممكنة بسبب ان عملية التسحيح

تستمر لحد الوصول الى دالة حامضية مقدارها (12) او اكثر.

2. تداخل OH الفينولية مع OH الاوكزيمية وهذه الحالة ممكنة اذا كانت ΔpK_a بينهما

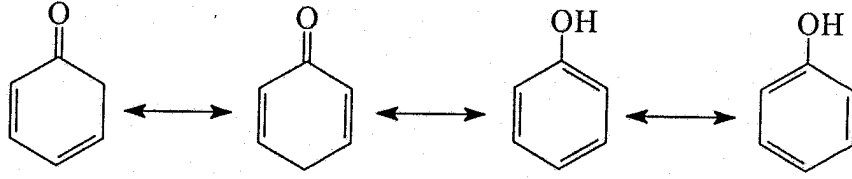
اقل من (2.7).

3. تحولات OH الفينولية الى الحالة الكيتونية المصحوبة بظهور ايون الكاربونيل وللتأكد

...من ذلك فان طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب اظهر ذروة ضعيفة في الحالة

الصلبة عند (1720w) سم-1 وكتأكيد لعملية التحول المشار اليها في اعلاه فان هذا

التحول في الطور السائل وبعد اضافة القاعدة أي اثناء استخراج pKa فان الزيادة متوقعة بسبب اضافة القاعدة وقد جاءت هذه الفكرة مطابقة لتوتومرية الفينول (21) وكما يأتي:



2,4-Cyclo
hexadienone

2,5-Cyclo
hexadienone

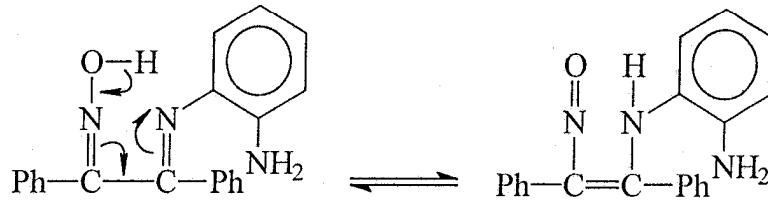
واستنادا لذلك فان الحالة (1) تمثل الاحتمال القليل الالهية وهي عكس الحالتين (2) و (3) البالغتين الالهية ومن الملاحظ ايضا ان قيمة pK1 تزداد بزيادة درجة الحرارة أي تقل الحامضية وهذا ينسجم مع الادبيات (11 ، 20)، وبما انه لم تحصل برتنة كاملة لذلك لم نستطع ايجاد قيمة pK3 لايون النتريليوم.

عند مقارنة قيم pK1 للمركبات الثلاثة المعوضة بمجموعة OH الاوكزيمية في المواقع اورثو وميتا وبارا وعند 298 مطلقة ويتضح ان قيم pK1 هي (11.8799) و (10.4990) و (10.4500) على الترتيب وبالرجوع الى الادبيات (22) التي تؤكد على ان مجموعتي (OH) و (OMe) لهما قابلية دفع الالكترونات بقوة اكثر اذا كانت في موقعي (اورثو وبارا) اكثر من موقع (ميتا) واستنادا الى هذا الكلام الذي ينسجم مع معوض (اورثو) والذي عملت فيه المجموعة الفينولية من خلال دفع الالكترونات بالتاثير الميزوميري (Mesomeric effect) على تقليل حامضية مجموعة الاوكزيم في معوض (اورثو امينو فينول)، اضافة إلى ان المجموعة الفينولية لها تاثير سحب الالكترونات (Inductive effect) وبالاستناد الى هذه الظاهرة يمكن تقبل ان حامضية اوكزيم (B4HAO) (معوض بارا اكثر حامضية من اوكزيم (B3HAO) (معوض ميتا)، بعبارة اخرى ان ظاهرة السحب الالكتروني للمجموعة الفينولية في معوض (بارا) لربما اكثر من الدفع الالكتروني (20).

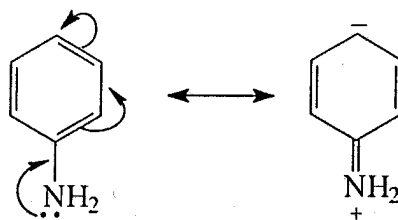
4. اوكزيم بنزلنايليدين-2-امينو انيلين: (B2AAO)

ان هذا المركب هو امتداد للمركبات السابقة سوى ان التعويض عن مجموعة الهيدروكسيل بمجموعة الامينو وفي الموقع اورثو وان قيمة (Y) في المعادلة (1) تساوي الى (2) أي احتوائه على ذرتي هيدروجين حامضية احدهما اوكزيمية والاخرى من مجموعة (NH2) وعند الرجوع الى الجدول (6) الذي يبين علاقة pKa مع درجة الحرارة المطلقة

نلاحظ حصول عملية برتنة كاملة للمركب في درجات الحرارة جميعها وان قيم pK_3 لا يـون النتريليوم تتفق مع ما وجده العزاوي(12) حيث ان ايون النتريليوم (حامض قرين) يعد حامضا اقوى من المجاميع الحامضية في المركب الاصلي اما قيم pK_4 فقد كانت اعلى قيمة لها (6.2000) وعند (308) مطلقة اما اقل قيمة فكانت (5.7407) عند (293) مطلقة هذه القيم تكون بعيدة جدا عن القيم المتوقعة للمجموعة الاوكزيمية(12،22). وبالرجوع الى الادبيات نلاحظ ان pK_a للانيلين في الماء وبدرجة حرارة (298) مطلقة ذات قيمة مقدارها (4.87)(20) وان هذه القيمة مقارنة لقيم pK_4 الواردة في الجدول (6) اذا اخذنا بنظر الاعتبار تغير المذيب لان كافة القياسات اجريت في وسط كحولي فضلا عن تاثير الشدة الايونية الكلية للمحلول والاصرة الهيدروجينية البيئية. وبذلك نستنتج ان هذه الارقام تعود لمجموعة (NH_2) او (NH). السؤال المطروح هو ماذا حصل للمجموعة الاوكزيمية او بعبارة اخرى لماذا لم يظهر بروتون هذه المجموعة. توضح ذلك الميكانيكية الاتية والتي يظهر فيها عملية تحول الاوكزيم الى مركب نيتروزو (Nitroso) بعملية توتومرية بفعل القاعدة اثناء تسحيح المركب وهذا التحول مطابق للادبيات(23).



ومن الملاحظ ان قيمة pK_4 لا يـون (H^+) المتولد من مجموعة (NH_2) لها علاقة طردية مع درجة الحرارة باستثناء قيمة pK_4 عند (313) مطلقة حيث قلت تلك القيمة وهذا ينسجم مع دراسة سابقة(12) حيث ان هذه الزيادة في قيم pK_4 ثم نقصانها تعطي شكل (Prabola) وتعقبا على قيم pK_4 للانيلين المستحصلة في هذه الدراسة والتي تعد اكثر حامضية من الامينات الالفاتية مثل ياسكلوهكسائل امين (Cyclohexyl amine) او غيرها فان ذلك يعود الى حصول عملية ريزونانس في الجزيئة المتأينة وكالاتي:



وينضح لنا ان الشحنات المختلفة المتكونة نتيجة لعملية الريزونانس تولد عزمًا ثنائي القطبين بقيمة (1.6D) ، كما بينت ذلك الادبيات(20). ان القيمة الاخيرة لعزم ثنائي القطبين لا تؤثر على حامضية او قاعدية المركب بل ان نصف قاعدية المركب تعتمد على السحب الالكتروني للحلقة الاروماتية وبالمقارنة مع الامينات الالفاتية التي لا تحصل فيها عملية الريزونانس كما حصل في جزيئة الانيلين وبذلك فان الالكترونات على ذرة النتروجين ستبقى كما هي مما يعمل على زيادة قاعدية المركب الالفاتي(22).

الجدول (6): قيم pK_3 و pK_4 لمركب (B_2AAO) بدرجات حرارية مختلفة

الملاحظات	pK_4	pK_3	درجة الحرارة (مطلقة)
برنتة كاملة	5.7407	3.8888	293
=	5.8666	4.8999	298
=	5.9824	4.1294	303
=	6.2000	4.4000	308
=	5.8000	4.0000	313

الاستنتاجات

1. اعتماد حامضية اوكزيمات بنزلنايليدين (4,3,2-هيدروكسي انيلين) على ظاهرتي الدفع والسحب الالكتروني للمجموعة الفينولية.
2. زيادة حامضية قاعدة شيف الاروماتية في اوكزيم بنزلنايليدين-2-امينو انيلين بالمقارنة مع الامينات الالفاتية، بسبب وجود الريزونانس بجزيئة الانيلين وعدم وجوده في الامينات الالفاتية.
3. اثبتت النتائج العملية تحولات توتومرية اثناء تعيين pKa بفعل اضافة القاعدة والحامض B_2HAO و B_4HAO ومن الهيئة الفينولية والى الهيئة الكيتونية. بينما الحامض B_2AAO حصل له نفس التحول من الهيئة الاوكزيمية الى هيئة النايتروزو.
4. اعتماد قيمة pKa لمركبات B_2HAO ، B_3HAO ، B_4HAO و B_2AAO على الهيئة التركيبية للجزيئة، درجة حرارة القياس، الاصرة الهيدروجينية.

المصادر

1. Patai Ed.S., The Chemistry of Carbon Nitrogen Double Bond, John Wiley, New York (1970).
2. Saeed A.A., J. Chem. Eng. Data, 29, 358 (1984).
3. Al-Dilami S.K., Azzouz A.S. and Ahmad N.G., Mutah J. Res. and Studies, 7, 409 (1992).
4. Azzouz A.S.P., Z. Phys. Chem., 216, 1(2002).
5. Azzouz A.S.P., Abdalla K.A. and Al-Niemi Kh.I., Microchem. J., 43, 45 and references cited therein(1991).
6. Azzouz A.S.P. and Othman S.S., J. Edu. Sci., 48, 32(2001).
7. Saeed A.A. , Abood N.A., Al-Mosoudi N.A. and Matti G.T., Can. J. Spectrosc., 30, 142(1985).
8. Azzouz A.S.P., Spectroscopy Lett., 28, 1(1995).
9. Azzouz A.S.P., Abdullallah and Kh.I. Niemi K.A., Microchem. J., 43, 45(1991).
10. Azzouz A.S.P. and Saleh S.M., J. Edu. Sci., 46, 51(2000).
11. Cookson R.F., Chem. Rev., 74, 5(1974).
12. Azzouz A.S.P. and Al-Azzawi N.A., J. Edu. Sci., 14, 20(2002).
13. Azzouz A.S.P. and Al-Azzawi N.A., J. Edu. Sci., 16, 93(2004).
14. Azzouz A.S.P. and Al-Azzawi N.A., 1, 20(2002).
15. Azzouz A.S.P. and Al-Azzawi N.A., Iraqi J. Chem., Accepted(2000).
16. Azzouz A.S.P., Niemi Kh.I., J. Edu. Sci., 14, 90(2004).
17. Irving H.M. and Rossoti H.S., J. Chem. Soc., 3397(1953).
18. Irving H.M. and Rossoti H.S., J. Chem. Soc., 2904(1954).
19. Nath B.B. and Chattopadhyay S., J. Indian Chem. Soc., LIV, 122(1978).
20. Albert A. and Serjeant E.P., The Determination of Ionization Constant, 3rd ed., Chapman and Hall, London (1984).
21. Pine S.H., Hendrickson J.B., Cram D.J. and Hammond G.S., Organic Chemistry, 4th ed., McGraw-Hill, London, p. 183(1981).
22. Sykes P., A Guide Book to Mechanism in Organic Chemistry, 5th ed., Longman, London, pp. 105-106(1963).
23. March J., Advanced Organic Chemistry, McGraw-Hill, London, pp. 76-77(1973).